

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-283386

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月14日

C 23 C 22/60
22/67

8520-4K
8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全5頁)

⑮ 発明の名称 金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

⑯ 特 願 平1-24094

⑰ 出 願 平1(1989)2月3日

優先権主張 ⑱ 1988年2月8日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8802788

⑳ 発 明 者 ジョージ レオナード イギリス国、パークシャー、ウインザー、ワード ロイヤル、ヒギンス、アスロン スクエア 29

㉑ 出 願 人 ブレント ケミカルズ イギリス国、エスエルオー 9 ジエイジエイ パツキンガ
インターナショナル ムシャー、アイパー、リツジウエイ (番地なし)
ビーエルシー

㉒ 代 理 人 弁理士 村井 卓雄

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ性水溶液中に、亜鉛及び/またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の6価クロムと、3価クロムと、少なくとも20ppmの3価クロムを溶液中に溶解保持するに充分な錯化剤を少なくとも1種類以上含有することを特徴とする金属表面処理組成物。

2. 溶液のpHが12以上であり、6価クロムの濃度が少なくとも8ppmであることを特徴とする請求項1記載の金属表面処理組成物。

3. 6価クロムの濃度が15ppmないし60ppmである請求項1から2までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

4. 溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が30ppmないし700ppmである請求項1又は2記載の金属表面処理組成物。

5. 溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が100ないし400ppmである請求項4記載の金属表面処理組成物。

6. pHが少なくとも12である請求項1から5までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

7. 10ないし80g/lの苛性ソーダによってアルカリ性にされた請求項1から6までのいずれか1項記載の金属表面しより組成物。

8. 錯化剤が水酸基とカルボキシル基を含む有機化合物であり、その含有量が0.2ないし10g/lである請求項5記載の金属表面処理組成物。

9. 前記有機化合物が、クエン酸、ヘプトン酸およびグルコン酸から選択される請求項8記載の金属表面処理組成物。

10. 錯化剤が0.5ないし10g/lのアミンカルボン酸を含有する請求項8または9記載の金属表面処理組成物。

11. アミンカルボン酸がニトリロ三酢酸及び

特開平 1-283386(2)

エチレンジアミン四酢酸から選択される請求項 10 記載の金属表面処理組成物。

12. 請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の水溶液と亜鉛、アルミニウムもしくはこれらの 1 種以上の、合金表面に保護皮膜を形成することを特徴とする保護皮膜形成方法。

13. 表面が亜鉛アルミニウム合金表面を含む請求項 12 記載の保護皮膜形成方法。

14. 亜鉛表面及び亜鉛アルミニウム合金表面に保護皮膜を形成する請求項 13 記載の保護皮膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は亜鉛表面と例えば亜鉛アルミニウム合金のようなアルミニウム含有表面を同一処理ラインで処理するのに適した金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法に関するものである。

(従来の技術)

3 価クロムイオンを含有するアルカリ性クロメート溶液でアルミニウム及び通常のアルミニウ

ム合金に化成皮膜を形成することは公知である。

すなわち、英国特許第 441,088 号に記載された方法には、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウムとリン酸一水素ナトリウムもしくは炭酸クロムなどの第 3 成分とを含有する水性組成物を金属と接触させることが記載されている。この方法は工業的操業では、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、及び酸化クロムを含有する高温の水溶液中に長時間浸漬する方法で実施されている。6 価クロムの典型的な濃度は約 13 g/l CrO_3 であるが、溶液を酸化クロムで飽和したとしても溶液の pH が高いと 3 価クロムの溶解度は極めて低いので、溶解 3 価クロムの濃度は極めて低く、1 ppm のオーダーである。この方法では、アルミニウムと 3 価クロム酸化物からなると思われる比較的厚い皮膜が形成される。

(発明が解決しようとする課題)

上記方法の欠点は多い。皮膜の外観が、例えばまだらな緑及び／又は茶であり、一定しない。処理には、典型的には、90 ないし 100℃で 5

- 3 -

分間の浸漬が必要であり、また溶液中の 6 価クロムの濃度が高いために、コストが高む排水処理が必要になる。これらの欠点のために上記方法のアルミニウムへの適用性は厳しく制限され、また亜鉛表面への適用は实际的でない。

英国特許第 899599 号においては、6 価クロムおよび 3 価クロムを含有する高酸性 (pH 0.2 ないし 2.8) の溶液による処理によって亜鉛及び通常の亜鉛合金に実質的に無色の皮膜を形成する提案がなされている。典型的 6 価クロム濃度は三酸化クロムで 10 g/l である。この方法では溶液の酸性が高いために、溶液の腐食性が非常に高く、プラント材料の選択が制約される。酸性溶液はフッ化物を含有していなければアルミニウムに対して有効ではないので、上記方法をアルミニウム処理に満足に使用することができず、一方、酸フッ化物の使用は亜鉛に対して実操業上不満足である。

亜鉛および通常の亜鉛合金をアルカリ性条件で処理する方法が英国特許第 1042108 号に

- 4 -

記載されている。この方法では、pH が 11 以上で、周期率表の 1 族以外の金属を含有し、そしてクロメートを含有しないアルカリ性水溶液と亜鉛表面を接触させている。多くの実施例には鉄、コバルトまたはマグネシウムなどの金属の使用例が示されているが、3 価クロムは使用可能な金属として言及されている。6 価クロムは亜鉛表面への所望皮膜形成の妨害になると言われており、6 価クロムの使用は特に排除されている。

通常の亜鉛合金には実質的にアルミニウムが含まれておらず、また通常のアルミニウム合金には実質的に亜鉛が含まれていない。しかし、最近、亜鉛とアルミニウムを実質量含有する亜鉛アルミニウム合金が開発された。典型的な亜鉛アルミニウム合金は 97% 亜鉛および 3% アルミニウムから 30% アルミニウムまでのものである。この種の合金で特に典型的なものは 5% アルミニウム-95% 亜鉛、および 55% アルミニウム-45% 亜鉛である。溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミ

特開平 1-283386(3)

ニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金とを同一ラインで製造することがある。両種の表面に対して有効性が高い処理法を提供し、例えば亜鉛または亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帯を同一処理ラインで処理できることが望まれる。しかし、現存の方法および組成物はいずれもこの要請を満足することができなかった。

(課題を解決するための手段)

本発明に係るアルカリ性水溶液は、亜鉛またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の6価クロムと、3価クロムと、少なくとも20ppmの3価クロムを溶液中に溶解保持するための錯化剤を少なくとも一種類以上含有するものである。溶液のpHは通常12以上である。錯化剤が存在しない場合は溶解3価クロムの飽和値は1ppmのオーダーである。したがって、本発明における溶解3価クロムの量は、例えば英特許第441088号よりもかなり高い。

6価クロムは適切な可溶性クロム酸塩の形態で添加すればよいが、アルカリ金属クロム酸塩の

形態で添加することが好ましい。

6価クロムの濃度が低すぎると、皮膜が形成されないかあるいは皮膜による防食が不十分になる。一般に濃度は少なくとも8ppmである必要がある。次に、濃度が高すぎると、溶液の支配条件では、溶液が金属と反応して保護皮膜を形成するより溶液は優先して金属を不働態化する作用が表われる。一般には濃度は75ppm以下とするべきであり、好ましくは15から60ppmの範囲で最良の結果が得られる。

3価クロムは適切な可溶性3価クロム化合物の形態で添加すればよいが、一般には3価クロム塩の形態で添加される。得られた皮膜は通常水洗されるが、腐食問題を起こさない陰イオンの塩を使用することが好ましい。3価クロムの塩は好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩および酢酸塩から選択される。ハロゲン化物、特に塩化物は使用すべきではない。炭酸塩は使用してもよいが、酸性溶液に添加し、その後にアルカリを添加するべきである。

- 7 -

3価クロムを3価クロム化合物として添加するかわりに、6価クロムを処理に必要量以上に添加し、過剰の6価クロムを還元して所望量の3価クロムと6価クロムの混合物を生成させることにより処理溶液を作ることも可能である。この還元は通常酸性条件下で実施する必要があるため、アルカリは還元の後には添加してpHを調整する。還元は、例えば、通常溶液に適当な有機還元剤を添加する公知の方法で行なわれる。3価クロムの濃度が30ppmよりも低いと、皮膜の生成速度が遅くて不充分であるため、実施例では一般に50ppm以上の濃度とすべきである。通常の濃度は50ppmを超え、例えば100-500ppmである。濃度をより高く、例えば700ppmに増加させる利点は一般にはない。

溶液のpHは12を超えないと処理速度が遅くなるために、pHは12以上とする必要がある。実施例では溶液のpHは通常少なくとも12.5である。適切な非妨害性アルカリを添加することによってこの高いpHを得ることができ

- 8 -

る。ケイ酸ナトリウムはある種の金属表面、特にアルミニウム表面を不働態化して処理を妨害する。リン酸ナトリウムは併用可能であるが、高価になる。炭酸ナトリウムは若干のアルカリには使用可能であるが、それだけではpHを充分に高くすることはできない。したがって、好ましいアルカリは水酸化カリウムまたは、特に水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物である。この量は一般には10g/l以上、80g/l以下である。添加量が多すぎると溶液は亜鉛およびアルミニウム表面に皮膜を形成するよりもこれら表面を激しく侵食する。

3価クロムを溶液中に適当量溶存させるために錯化剤を使用することができるが、このような錯化剤の種類は多い。しかしながら、錯化剤の一部または全部が水酸基およびカルボキシル基の両方を含む有機化合物であると、最良の結果が得られる。このような化合物の一つはクエン酸であるが、本発明で使用する好ましい化合物はヘプトン酸およびグルコン酸であり、これらは通常そのナ

特開平 1-283386(4)

トリウム塩の形態で添加する。

他の好ましい形態の錯化剤はアミンカルボン酸形態であり、これは通常オキシカルボン酸形態と組み合わせられる。アミンカルボン酸形態で含有させると処理効率が增大して、侵食がより均一になり、またより均質な保護皮膜が形成される。この形態の好ましい錯化剤はニトリロ三酢酸およびエチレンジアミン四酢酸 (NTA および EDTA) である。これらの錯化剤はナトリウム塩として添加することが好ましい。

錯化剤の合計量は所重量の3価クロムを溶液中に溶解させるのに十分な量でなければならないが、通常は過剰に存在させる。オキシカルボン酸錯化剤の量は理論量を越えることが好しく、一般には0.2ないし10g/lの範囲内にある。アミンカルボン酸の場合は、適切な量は0.5ないし10g/lである。なお、これらの濃度はナトリウム塩としての量である。

水溶液の調整は、個々の成分を水に溶解して行なうことができるが、3価クロム化合物、6価

クロム化合物および1種以上の錯化剤を含有する原液を水に希釈してもよい。又アルカリはこの濃縮物 (原液) に含有させるかもしくは別途添加することができる。適切な原液の固形含有量は15ないし40%であり、典型的には25ないし35%である。原液は実際の処理液について記述したのと同じ割合で活性成分を含有してもよい。この場合は、適当量の水で希釈するだけで実際の処理液を作ることができる。

本発明は、亜鉛、アルミニウムまたはこれらのいずれか一方もしくは両方の合金、特に亜鉛アルミニウム合金、である金属の表面に保護皮膜を形成するに關し、この表面を既述の水溶液と接触させることによる保護皮膜形成方法を含む。本発明は、例えば亜鉛のように、1種の金属表面上に本発明方法を実施することができるが、異種の金属表面を同時にあるいは逐次処理する場合、例えば亜鉛と亜鉛アルミニウム合金の両方を同時に、あるいは通常は逐次処理する場合に特別の価値がある。したがって、溶融亜鉛めっき鋼帯あるいは

- 11 -

亜鉛アルミニウム合金めっき鋼帯を処理する場合に、意図的に使用溶液の濃度及び各成分含有量を変えなくともよい。

接触はスプレーまたは浸漬で実施される。接触時間は通常非常に短く、例えば5ないし15秒でよいが、3価クロム濃度または温度が比較的低いときは例えば1分以下のより長時間の接触を行なってもよい。溶液の温度は通常70℃未満であり、一般に40ないし60℃の範囲である。処理前の金属の温度は30ないし50℃であり、しばしばおよそ40℃である。

一般に、皮膜は通常スプレー法で水洗される。好ましくは次にクロメート溶液で後処理する。後処理液としては英国特許第1084478号に記載のものが好ましい。次に、乾燥を行なう。

皮膜の耐食性は良好であるので、皮膜のままでもよいが、通常塗装下地として使用される。塗料は従来の無色用のものあるいは着色用のものでよい。

- 12 -

(実施例)

実施例 1

| | | |
|--|-----|-----|
| 水酸化ナトリウム | 70 | g/l |
| Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O | 2 | g/l |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 0.2 | g/l |
| NTA・H ₂ | 5 | g/l |
| ヘプトン酸ナトリウム | 2 | g/l |

からなる実際の処理に使用する組成物を調整した。

上記組成物を溶融亜鉛めっき又は亜鉛アルミニウム合金 (5%アルミニウム、95%亜鉛) めっきを終了した鋼帯に、50℃で15秒間スプレー法で適用した。皮膜をスプレー水洗し、そして乾燥した。次に、エポキシプライマーとシリコン系ポリエステル上塗り塗料で塗装を行なった。塗装板をASTM-B117に従い1500時間塩水噴霧して試験した結果クロスカット部からの塗膜剥離は1mm未満であった。

実施例 2

| | | |
|--|-----|-----|
| Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O | 114 | g/l |
|--|-----|-----|

特開平 1-283386(5)

| | | |
|--------------|-----------|-----|
| $K_2Cr_2O_7$ | 3 | g/l |
| NTA- Na_3 | 75 | g/l |
| ヘプトン酸ナトリウム | 25 | g/l |
| NaOH | 110 | g/l |
| H_2O | 1000部にする量 | |

から原液を作った。

この原液を 15 g/l の割合で水に希釈し、
NaOH を 15 g/l の割合で添加して処理液を
調製した。

(発明の効果)

本発明法は、溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他
のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミ
ニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金の両種の
表面に対して有効性が高いために、例えば亜鉛ま
たは亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帯を
同一処理ラインで処理できる。

特許出願人 プレント ケミカルズ インターナショナル
ビーエルシー

特許出願代理人 弁理士 村井 卓雄